

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tamara Grgić  
**NOVI CEMENTNI KOMPOZITI**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

dr. sc. Lidija Furač

dr. sc. Dajana Milovac

**Zagreb, rujan, 2015.**

## ZAHVALA

*Iskreno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na iskazanom povjerenju, pomoći i stručnim savjetima pri izradi ovog završnog rada. Također se zahvaljujem svim ostalim profesoricama i profesorima, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, na prenesnom znanju.*

*Posebnu zahvalu iskazujem svim svojim prijateljima i prijateljicama, koji su uvijek bili tu i bez kojih cijeli ovaj tijek mog studiranja nebi prošao tako zabavno i lako.*

*Najveće hvala, cijeloj mojoj obitelji koja je tokom čitavog mog školovanja bila uz mene te podupirala i poticala moju težnju ke ostvarivanju viših ciljeva.*

## SADRŽAJ:

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.0. UVOD .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>2.0. OPĆI DIO .....</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1. CEMENT .....   | 7         |
| 2.2.1. Podjela cementa .....  | 7         |
| 2.2.2. Oznake spojeva u kemiji cementa .....                                      | 7         |
| 2.2. PORTLAND CEMENT .....  | 8         |
| 2.3. ALUMINATNI CEMENT .....  | 8         |
| 2.4. ADITIVI U GRAĐEVINARSTVU .....   | 10        |
| 2.4.1 Kloridni ubrzivači .....  | 10        |
| 2.4.2. Nekloridni ubrzivači .....   | 10        |
| 2.4.3. Superplastifikatori .....  | 11        |
| 2.4.4. Plastifikatori .....   | 11        |
| 2.4.5. Usporivači .....   | 11        |
| 2.4.6. Aeranti .....  | 12        |
| 2.4.7. Dodaci protiv smrzavanja .....   | 12        |
| 2.4.8. Leteći pepeli .....  | 12        |
| 2.4.9. Filtarska SiO <sub>2</sub> prašina .....                                   | 12        |
| 2.5 ELEMENTI 1.(IA) SKUPINE .....   | 13        |
| 2.5.1. Osobine skupine .....  | 13        |
| 2.6. ELEMENTI 2.(IIA) SKUPINE .....   | 14        |
| 2.6.1. Osobine skupine .....  | 14        |
| 2.7. OPĆE KARAKTERISTIKE d- i f- ELEMENATA .....                                  | 15        |
| <b>3.0. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>17</b> |
| 3.1. KORIŠTENI MATERIJALI .....   | 17        |
| 3.2. PRIPRAVA CEMENTNIH UZORAKA .....   | 18        |
| 3.2.1. Priprema cementne paste u mješalici .....                                  | 18        |
| 3.2.2. Određivanje početka i završetka vezanja aluminatnog cementa (AC) .....     | 18        |
| 3.2.3. Mjerenje vremena vezanja AC uz dodatak soli .....                          | 19        |
| <b>4.0. REZULTATI .....</b>   | <b>20</b> |
| 4.1. STANARDNA KONZISTENCIJA CEMENTNE PASTE .....                                 | 20        |
| 4.2. UTJECAJ ALKALIJSKIH KLORIDA NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA .....      | 20        |
| 4.2. UTJECAJ ZEMNOALKALIJSKIH KLORIDA NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA ..... | 21        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.3. UTJECAJ ALKALIJSKIH KLORIDA NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA ..... | 22        |
| <b>5.0. RASPRAVA.....</b>  | <b>24</b> |
| <b>6.0. ZAKLJUČAK.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>7.0. LITERATURA .....</b>   | <b>27</b> |

## **SAŽETAK**

U ovom radu istraživao je utjecaj klorida alkalijskih metala, zemnoalkalijskih metala i klorida prijelaznih elemenata na vrijeme početka vezanja aluminatnog cementa (AC) s ciljem pripreme novih cementnih kompozita. Korišten je komercijalni aluminatni cement (AC) Istra 40, proizvođača „Istra Cement International” iz Pule, Hrvatska. Vrijeme početka vezanja određivano je standardnim Vicatovim testom.

## **KLJUČNE RIJEČI:**

*Aluminatni cement, vrijeme vezanja, Vicatov test*

## **ABSTRACT**

This paper examines the influence of alkali metals chlorides, alkaline earth metals chlorides and chlorides of transition elements on setting time of the calcium aluminate cement (CAC) with purpose of manufacturing new cement composites. Commercial calcium aluminate cement (CAC) Istra 40, manufactured by „Istra Cement International” from Pula, Croatia, was used. Setting time of the calcium aluminate cement was determined by standard Vicat test.

## **KEYWORDS:**

*Calcium aluminate cement, rapid setting, Vicat test*

## 1.0. UVOD

Kompozitni materijali su materijali koji su dobiveni spajanjem dvaju ili više materijala, različitih fizikalno kemijskih svojstava, s ciljem pripreme materijala takvih svojstava koja ne sadrže pojedine komponente korištene u pripravi kompozita. Na ovaj način mogu se pripremiti materijali posebnih svojstava kao što je krutost, čvrstoća, težina, poroznost, kemijska postojanost (otpornost na utjecaj raznih kemikalija kojima je materijal izložen tijekom njegove uporabe), tvrdoća, termička otpornost, otpornost na habanje, toplinska i električna provodnost itd. Kompoziti mogu biti pripremljeni kombinacijom: metal-metal, metal-keramika, metal-polimerni, keramičko polimerni, polimerno-polimerni i polimerno-metalni, iz čega je vidljivo da se kompoziti mogu podijeliti na metalne, keramičke i polimerne kompozite. U koju od nabrojanih grupa će pojedini kompozit pripadati ovisi o tomu što je matrica (osnova samog kompozita) kompozita (metal, keramika ili polimer). Ukupno ponašanje kompozita ovisit će o svojstvima matrice i ojačala (dodatak u matricu), veličini i raspodjeli konstituenata od kojih je kompozit načinjen, volumnom udjelu konstituenata, obliku konstituenata ali i ponajprije o prirodi i jakosti međusobnih interakcija među konstituentima koji izgrađuju kompozit.

Beton (smjesa cementa, agregata i vode) je primjer kompozita s velikim česticama (agregata) koji se sastoji od skupine čestica (različite veličine) međusobno spojenih mineralnim vezivom, najčešće korištenjem jedne od vrsta Portland cementa. U slučaju korištenja Portland cementa u pripravi betona, čestice koje se koriste u toj pripravi su kameni agregati različitih frakcija, dok je veza posljedica reakcije između cementa i vode.

Čvrstoća betona može se mijenjati primjenom različitih dodataka za vrijeme pripreme betona ali i načinom pripreme betona.

Budući je cement heterogeni reakcijski sustav koji procesima hidratacije daje vrlo veliki broj različitih produkata hidratacije, koji posjeduju različita kemijsko-fizikalna svojstva, prema gore iznesenom svaka smjesa veziva i vode bila bi vezivni kompozit koji se usložnjava uvođenjem drugih aktivnih i inertnih sastojaka, kao što su pijesak (u pripravi mortova), agregat (u pripravi betona) ali i drugih kemijski aktivnih ili pak inertnih dodataka kao što su npr. troska, leteći pepeo, amorfni  $\text{SiO}_2$ , kalcijev karbonat i drugi aditivi.

## 2.0. OPĆI DIO

### 2.1. CEMENT

Pojam cement opisuje praškasti anorganski materijal koji pomješan s vodom tvori cementnu pastu. Kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima cementna pasta prelazi u očvrslu cementni kamen. Time razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva koja omogućavaju da poveže zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona.

#### 2.2.1. Podjela cementa

Prema kemijskom sastavu cement dijelimo na dvije skupine:

-silikatne i

-aluminatne.

#### 2.2.2. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označivanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside koji tvore te spojeve (tablica 1).

Tablica 1. Oznake za glavne okside

| Oksid  | CaO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | MgO | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> |
|--------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-----|------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Simbol | C   | S                | A                              | F                              | T                | $\bar{S}$       | M   | K                | N                 | H                | $\bar{C}$       |

Zbog jednostavnosti prikazivanja formula minerala klinkera i njihovih hidrata nadalje će se koristiti navedeni simboli.

## 2.2. PORTLAND CEMENT

Portland cement je fino hidraulično vezivo koje se proizvodi od portland cementnog klinkera i mineralnih dodataka uz dodatak gipsa i pomoćnih sredstava za mljevenje. Portland cementni klinker dobiva se pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  te u manjoj količini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kao prateći sastojci javljaju se i  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  i  $\text{SO}_3$ . Glavne mineralne faze portland-cementnog klinkera su; alit, belit, aluminat i ferit.

Alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ) je najvažniji i najzastupljeniji konstituent klinkera te o njemu ovisi čvrstoća cementa. Nastaje reakcijom prethodno nastalog belita i  $\text{CaO}$  na temperaturama višim od  $1250^\circ\text{C}$ .

Belit ( $\text{C}_2\text{S}$ ) se javlja u četiri modifikacije:  $\alpha$ -belit,  $\alpha'$ -belit,  $\beta$ -belit i  $\gamma$ -belit. Jedino je  $\beta$ -  $\text{C}_2\text{S}$  uobičajeni konstituent portlandskog cementnog klinkera. Slabo doprinosi razvoju čvrstoće unutar prvih 28 dana, ali je važan za kasniji prirast čvrstoće.

Aluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) brzo reagira s vodom i uzrokuje jako brzo vezanje ukoliko nije dodan regulator vezanja. Doprinosi razvoju rane čvrstoće. Odgovoran je za nastajanje cementog bacila.

Za ferit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) se pretpostavlja da se sastoji od kristala mješanaca,  $\text{C}_2\text{A}$  i  $\text{C}_2\text{F}$ . Ima ulogu topitelja, snižava točku sinteriranja, korigira loša svojstva alita. Vrlo brzo reagira s vodom ali ne kao  $\text{C}_3\text{A}$ . Osim na boju, nema značajnijeg utjecaja na svojstva.

## 2.3. ALUMINATNI CEMENT

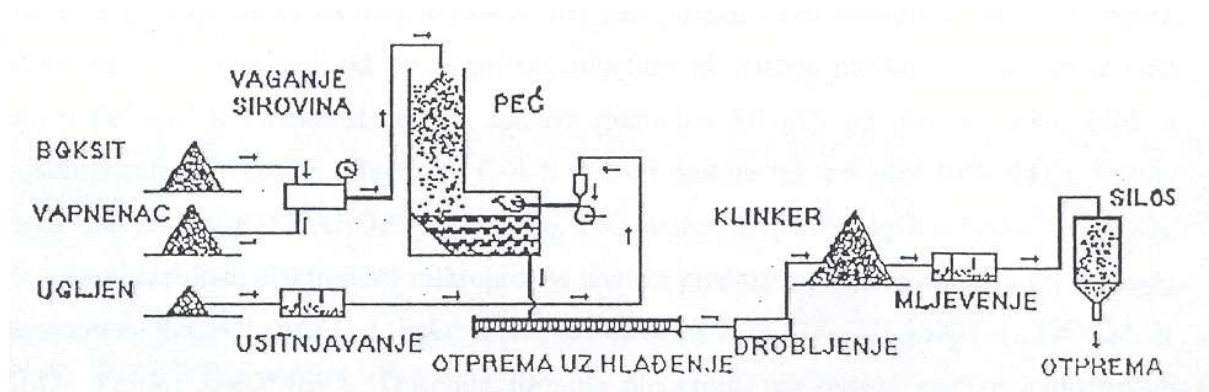
Aluminatni cement (AC) naziva se još boksitni, taljeni, elektro cement ili La-Farge cement. Aluminatni cement (AC) hidratno je vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %). Uz osnovne okside (C, A, F), koji su potrebni za dobivanje željenih minerala klinkera, u sirovinama (boksitu i vapnencu) sadržani su i prateći oksidi (S, T, M, alkalijske). Reakcijama na  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$  nastaju minerali klinkera.

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80 % svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom faktoru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoj čvrstoće su znatno veći.



Prva faza proizvodnje je priprema sirovina. Boksit i vapnenac se drobe u komade veličine do 100 mm. Prašina i sitno smrvljeni komadići se briketiraju u komade iste veličine budući da boksitna prašina nije poželjna jer može zagušiti peć. Tako pripremljena sirovina ubacuje se u gornji dio peći koja predstavlja kombinaciju vertikalne i horizontalne peći (slika 1). Za loženje se koristi ugljena prašina čiji je utrošak 22-25 % od mase proizvedenog cementa.

U peći se zagrijavanjem sirovina najprije uklanja vlaga, a zatim pri višim temperaturama dolazi do raspada boksita te kasnije i karbonata. Taljenje sirovina pri temperaturama 1500-1600°C se postiže vrućim plinovima, a odvija se u donjem dijelu peći. Rastaljeni materijal pada u čelične posude gdje se kontrolirano hladi. Blokovi cementnog klinkera su vrlo tvrdi te se za drobljenje i mljevenje u kugličnom mlinu (specifična površina 250-400 m<sup>2</sup>/kg) troši velika količina energije što utječe na visoku cijenu aluminatnog cementa. Na kraju se cement odlaže u silose odakle se pakira u vreće ili se otprema u rastresitom stanju.



Slika 1. Proizvodnja aluminatnog cementa

## 2.4. ADITIVI U GRAĐEVINARSTVU

Postojanost betona jedna je od njegovih najvažnijih osobina, stoga je kemijska industrija proizvela brojne aditive koji primjenjivani u manjim količinama utječu na svojstva svježeg, očvršćivajućeg i očvrsllog betona.

Aditivi se općenito dijele na:

- sredstva za mijenjanje karakteristika betona tijekom očvršćivanja (ubrzivači i usporivači vezanja)
- sredstva za poboljšanje svojstava betona prilikom pripreme sa svrhom lakšeg rukovanja i obradivosti
- sredstva za poboljšanje kvalitete (kemijska, fizička i toplinska) očvrsllog betona (aeranti, sredstva za povećanje vodonepropustnosti i dr.).<sup>1</sup>

### 2.4.1 Kloridni ubrzivači

Glavna aktivna supstancija za kloridne ubrzivače je kalcijev klorid. Osim samostalno kao ubrzivač, rabi se i kao jedan od sastojaka u različitim drugim dodacima za beton.  $\text{CaCl}_2$  znatno skraćuje i početak i kraj vezanja, što je vrlo korisno za betoniranja i cementiranja pri niskim temperaturama. To omogućuje raniju završnu obradu betona i njegovu bržu uporabu. Glavni nedostatak kloridnih ubrzivača je to što korozijski djeluju na čelik, te se radi toga često koriste uz dodatak takozvanih inhibitora korozije čelika.

### 2.4.2. Nekloridni ubrzivači

Zbog korozijskog djelovanja klorida nastojala se pronaći odgovarajuća zamjena koja bi imala ekvivalentne učinke. Među takvim zamjenama nalaze se razne organske i anorganske tvari kao što su : aluminati, sulfati, formijati, tiocijanati, nitrati, karbonati, urea, formaldehid i razni drugi. Glavna osobina ovih ubrzivača je da osim što povisuju rane, uvelike povisuju i konačne čvrstoće.

### 2.4.3. Superplastifikatori

Superplastifikator je dodatak koji omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini a da se ne promjeni njezina obradljivost, ili koji omogućuje veliko poboljšanje obradljivosti a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj betonskoj mješavini, ili koji istodobno izaziva oba učinka. Prema kemijskom sastavu dijele se u četiri grupe: sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF), sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF), modificirane lignosulfonate (MLS) i ostale tipove (npr. esteri sulfonskih kiselina).

### 2.4.4. Plastifikatori

Plastifikatori su dodaci betonu koji omogućuju smanjenje vode potrebne za pripremu betona zadane obradljivosti. Smanjenje vode, kao i kod superplastifikatora, vodi povećanju nepropusnosti, većoj čvrstoći i manjoj poroznosti cementnog kompozita. Njihovo djelovanje temelji se na smanjenju površinske napetosti između vode, čestica cementa i čestica agregata koje se potom brže kvase, te dolazi do potpune hidratacije. Glavni predstavnici su lignosulfanske kiselina, hidroksikarbonske kiseline, ugljikohidrati i dr.

### 2.4.5. Usporivači

Usporivač je dodatak za beton koji određenoj mješavini produžuje vrijeme prelaska iz plastičnog u očvrslu stanje. Prividno odgađaju oslobađanje topline hidratacije te usporavaju hidrataciju cementa. Kao usporivači najčešće se koriste modificirani lignosulfonati, hidroksikarbonske kiselina, anorganske soli, ugljikohidrati i dr.

#### 2.4.6. Aeranti

Aerant je dodatak, koji u tijeku faze miješanja omogućuje uvlačenje kontrolirane količine malih, jednakomjerno raspoređenih, zračnih pora koje nakon očvršćivanja ostaju u betonu. Svi aeranti za beton pripadaju vrsti kemijskih spojeva koji se nazivaju površinski aktivnim tvarima, te smanjuju površinsku napetost između čestica cementa, vode i agregata. Tu spadaju: soli drvnih smola, sintetski detergentsi, masne kiseline i njihove soli itd.

#### 2.4.7. Dodaci protiv smrzavanja

Postoje dvije vrste dodataka protiv smrzavanja:

- antifrizni dodaci koji snižavaju ledište tekuće faze u kompozitu. Mogu djelovati kao slabi ubrzivači ili usporivači. Neki od njih su:  $\text{NaNO}_2$  (jaki elektrolit), urea (slabi elektrolit).
- antifrizni dodaci koji ubrzavaju proces vezanja i očvršćivanja cementa, imaju dobro antifrizno svojstvo. Neki primjeri su:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{NaNO}_2$ .

#### 2.4.8. Leteći pepeli

Leteći pepeli su mineralni dodaci za beton nastali kao nusprodukt spaljivanjem mljevenog ugljena. Glavne karakteristike su da smanjuju sadržaj cementa u cementnom kompozitu, smanjuju toplinu hidratacije, te poboljšavaju obradivost.

#### 2.4.9. Filtarska $\text{SiO}_2$ prašina

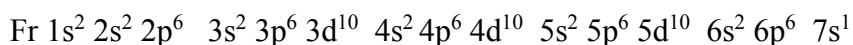
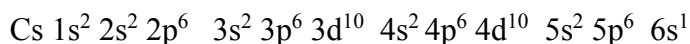
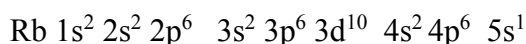
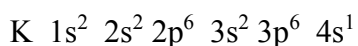
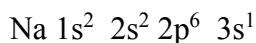
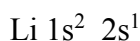
Filtarska  $\text{SiO}_2$  prašina je amorfni  $\text{SiO}_2$  nastao kao nusproizvod u elektrolučnim pećima pri proizvodnji elementarnog Si ili ferosilicijevih spojeva.

## 2.5 ELEMENTI 1.(IA) SKUPINE

Ovoj skupini pripadaju elementi: litij (Li), natrij (Na), kalij (K), rubidij (Rb), cezij (Cs) i francij (Fr). Njihove elementarne tvari obično se zajedničkim imenom nazivaju alkalijski metali. Prema kemijskom ponašanju alkalijski elementi čine skupinu međusobno najsličnijim elemenata u čitavom periodnom sustavu.

### 2.5.1. Osobine skupine

Izolirani atomi svih alkalijskim metala imaju u posljednjem energetske nivou po jedan elektron:



Atomi alkalijskih metala povezani su metalnom vezom. Kako je ta veza vrlo slaba, zbog angažiranja samo jednog elektrona, alkalijski metali imaju nisko talište i malu gustoću.

Tablica 2. Neka svojstva atoma i elementarnih tvari elemenata 1. skupine<sup>2</sup>

| Simbol elementa | Atomski broj | Metalni radijus /nm | Ionski radijus/nm | Gustoća / gcm <sup>-3</sup> | Talište / °C | Vrelište / °C | Energija ionizacije / eV |
|-----------------|--------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|--------------|---------------|--------------------------|
| Li              | 3            | 0,152               | 0,078             | 0,53                        | 181          | 1347          | 5,32                     |
| Na              | 11           | 0,154               | 0,098             | 0,97                        | 97,8         | 883           | 5,41                     |
| K               | 19           | 0,227               | 0,133             | 0,86                        | 63,7         | 774           | 4,34                     |
| Rb              | 37           | 0,248               | 0,149             | 1,53                        | 38,9         | 688           | 4,18                     |
| Cs              | 55           | 0,265               | 0,165             | 1,87                        | 28,4         | 678           | 3,89                     |

Iz podataka navedenih u tablici vidi se da i metalni i ionski radijus rastu kako se u grupi ide prema dolje. Gustoća ne raste pravilno, što se može objasniti razlikama u kristalnim rešetkama metala. Talište i vrelište opadaju u skupini prema dolje. Naime, elektroni koji

sudjeluju u stvaranju metalne veze kod alkalijskih elemenata sve su udaljeniji od jezgre pa je i jakost međusobne veze sve slabija.

Alkalijski metali imaju nisko talište, malu tvrdoću i gustoću. Energija ionizacije opada u grupi prema dolje te su vrijednosti za prvu energiju ionizacije vrlo niske, što znači da alkalijski metali vrlo lako otpuštaju jedan elektron. To znači da će otpuštanje elektrona, odnosno redukcijsko djelovanje, biti karakteristična reakcija elemenata 1. skupine.

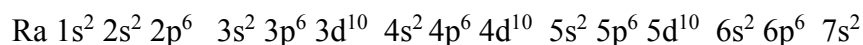
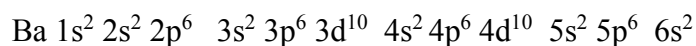
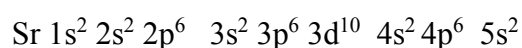
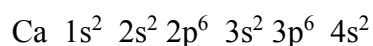
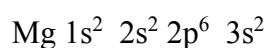
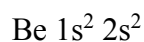
Alkalijski metali se u svim spojevima javljaju se isključivo kao pozitivno nabijeni ioni, tj. njihovi spojevi će imati gotovo isključivo ionski karakter. Oksidi elemenata 1. skupine su bazičnog karaktera te u reakciji s vodom daju jake lužine.

Za radioaktivni francij nema gotovo nikakvih podataka.

## 2.6. ELEMENTI 2.(IIA) SKUPINE

Ova skupina periodnog sustava sadrži slijedeće elemente: berilij (Be), magnezij (Mg), kalcij (Ca), stroncij (Sr), barij (Ba) i radij (Ra). Njihove elementarne tvari često se nazivaju zemnoalkalijski metali.

### 2.6.1. Osobine skupine



Atomi svakog od zemnoalkalijskih elemenata u elementarnom stanju povezani su metalnom vezom, koja ne može biti osobito jaka jer su u njoj maksimalno angažirana samo dva elektrona.

Tablica 3. Neka svojstva atoma i elementarnih tvari elemenata 1. skupine<sup>2</sup>

| Simbol elementa | Atomski broj | Metalni radijus /nm | Ionski radijus/nm | Gustoća / gcm <sup>-3</sup> | Talište / °C | Vrelište / °C | Energija ionizacije / eV |      |
|-----------------|--------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|--------------|---------------|--------------------------|------|
| Be              | 4            | 0,113               | 0,034             | 1,85                        | 1278         | 2970          | 9,32                     | 18,2 |
| Mg              | 12           | 0,160               | 0,078             | 1,74                        | 649          | 1090          | 7,65                     | 15,0 |
| Ca              | 20           | 0,197               | 0,106             | 1,55                        | 839          | 1484          | 6,11                     | 11,9 |
| Sr              | 38           | 0,215               | 0,127             | 2,54                        | 769          | 1384          | 5,70                     | 11,0 |
| Ba              | 56           | 0,217               | 0,143             | 3,59                        | 729          | 1637          | 5,21                     | 10,0 |
| Ra              | 88           | 0,223               | 0,152             | 5,0                         | 700          | 1140          | 5,28                     | 10,1 |

Tališta se nepravilno mijenjaju kroz skupinu i te nepravilnosti tumače se razlikama u kristalnoj strukturi. Na isti se način mogu objasniti i razlike u gustoći među ovim elementima. Potrebno je posebnu pozornost obratiti na ionski radijus Be<sup>2+</sup> iona. Mali radijus ovog iona odlučujući je faktor koji uzrokuje razlike u kemijskom ponašanju između berilija i ostalih zemnoalkalijskih metala.

Energija ionizacije opada kroz skupinu, uz iznimku kod radija koja nije objašnjena. Poznato je da svi zemnoalkalijski elementi prave samo 2+ ione iako su vrijednosti druge energije ionizacije gotovo dvostruko veće od vrijednosti prve energije ionizacije, što nije objašnjeno.

Spojevi berilija razlikuju se od spojeva ostalih zemnoalkalijskih metala zbog njegovog malog ionskog radijusa, relativno velike energije ionizacije i elektronegativnosti ovog elementa. Sve to pokazuje da su spojevi berilija između kovalentnog i ionskog karaktera, te da se po tome razlikuju od pretežno ionskih spojeva ostalih zemnoalkalijskih elemenata.

## 2.7. OPĆE KARAKTERISTIKE d- i f- ELEMENATA

Pod pojmom f- i d- elemenata ili prijelaznih elemenata smatraju se elementi između 2. i 12. skupine. Osim par iznimaka, svi prijelazni elementi imaju u najvišem energetske nivou dva elektrona i zbog njih većina čini spojeve sa stupnjem oksidacije +2. Atomi prijelaznih elemenata razlikuju se po broju elektrona u 3d, 4d i 5d orbitala. Najkarakterističnija osobina prijelaznih elemenata je da su svi oni kao elementarne tvari metali, druga osobina su im spojevi s različitim stupnjem oksidacije. Većina spojeva prijelaznih elemenata jest obojena i u čvrstom stanju i u otopinama. Gustoća, tvrdoća i tališta metala najprije rastu s lijeva na desno

u periodnom sustavu, jer se u istom smislu povećava broj nesparenih elektrona u d-orbitalama. Ti nespareni elektroni čine sve veći broj veza između susjednih atoma i iona u kristalnim strukturama metala, pa otuda i porast navedenih svojstava. Daljnjim popunjavanjem d-orbitala broj nesparenih elektrona se smanjuje, pa se zbog toga smanjuju i gustoća, tvrdoća i talište metala, članova posljednjih skupina prijelaznih elemenata. Valja istaknuti njihovu težnju za tvorbom kompleksnih spojeva. Ioni ovih elemenata u otopinama su više ili manje hidrolizirani. 3d-orbitale ne prodiru u unutarnje ljuske atoma. Zbog toga porast naboja jezgre bitno utječe na stabilnost tih elektrona i oni se teško mogu angažirati u stvaranju kemijskih veza. Spojevi koji ipak nastanu imaju visok stupanj oksidacije i jaka su oksidacijska sredstva. 4d- i 5d-orbitale prodiru u unutarnje ljuske pa porast naboja jezgre ne utječe znatno na elektrone, te se oni mogu lako angažirati u stvaranju kemijskih veza. Zbog toga su spojevi druge i treće serije prijelaznih elemenata s visokim stupnjem oksidacije stabilni. Stabilnost spojeva s višim stupnjem oksidacije pokazuje znatno veću kiselost. Sličan odnos kakav nalazimo između d-orbitala nalazimo i između 4f- i 5f-orbitala. Ni 4f-orbitale ne prodiru u unutarnje popunjene ljuske. Zbog toga se 4f-elektroni jako stabiliziraju porastom naboja jezgre. Kako 5f-orbitale nisu toliko izložene utjecaju jezgre, elektroni se mogu lakše angažirati u stvaranju veza.



### 3.0. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KORIŠTENI MATERIJALI

##### Aluminatni cement

U istraživanju je korišten aluminatni cement komercijalnog naziva Istra 40, proizvođača „Istra Cement International” iz Pule, Hrvatska.

##### Alkalijske soli:

LiCl (litij klorid) masenih udjela 0,01; 0,05; 0,1 i 0,5 %

NaCl (natrij klorid) masenih udjela 0,01; 0,05; 0,1 i 0,5 %

KCl (kalij klorid) masenih udjela 0,01; 0,05; 0,1 i 0,5 %

RbCl (rubidij klorid) masenih udjela 0,01; 0,05; 0,1 i 0,5 %

CsCl (cezij klorid) masenih udjela 0,01; 0,05; 0,1 i 0,5 %

##### Zemnoalkalijske soli:

MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (magnezij klorid heksahidrat) masenih udjela 0,1; 0,5; 1 i 2 %

CaCl<sub>2</sub> (kalcij klorid) masenih udjela 0,1; 0,5; 1 i 2 %

SrCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (stroncij klorid heksahidrat) masenih udjela 0,1; 0,5; 1 i 2 %

BaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O (barij klorid dihidrat) masenih udjela 0,1; 0,5; 1 i 2 %

##### Soli prijelaznih elemenata:

MnCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O (mangan klorid tetrahidrat) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (željezo (III) klorid heksahidrat) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

CoCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (kobalt klorid heksahidrat) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

NiCl<sub>2</sub> (nikal klorid) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

CuCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O (bakar klorid dihidrat) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

ZnCl<sub>2</sub> (cink klorid) masenih udjela 0,1; 0,5 i 1 %

## 3.2. PRIPRAVA CEMENTNIH UZORAKA

### 3.2.1. Priprema cementne paste u mješalici

U laboratorijsku mješalicu stavi se AC kojemu se doda destilirana voda u količini određenoj vodocementnim faktorom. Miješalica se uključi i miješa se 60 s prvom brzinom (140 o/min), a zatim 120 s drugom brzinom (285 o/min). U prvih 15 sekundi mješanja drugom brzinom doda se ostatak vode. Ovako pripremljenom pastom napuni se konusni prsten koji se nalazi na staklenoj ploči, a zatim se gornja površina poravna. Staklena ploča je premazana tankim slojem ulja kako bi se spriječilo hvatanje cementne paste.

### 3.2.2. Određivanje početka i završetka vezanja aluminatnog cementa (AC)

Vrijeme vezanja predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja kod temperature okoliša  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  i relativne vlažnosti zraka najmanje 50 %. Početak i završetak vezanja određuje se na cementnoj pasti kojoj je određena standardna konzistencija. Za određivanje služi Vicatov aparat (slika 2.) u koji se umjesto valjka stavi igla sa utegom. Igla se uz pridržavanje rukom spusti do površine paste u prstenu i pusti da vlastitom masom prodre u cementnu pastu. Početak vezanja je vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada se igla zaustavi na 3-5 mm iznad staklene ploče na tri različita mjesta u pasti, ali ne uz rub prstena. Nakon opisanog postupka prsten s pastom se pažljivo skine sa staklene ploče i preokrene. Vrijeme završetka vezanja se određuje na isti način kao i vrijeme početka vezanja i jednako je vremenu koje protekne od trenutka dodatka vode cementu do trenutka kada igla prodre u pastu najviše 1 mm.



Slika 2. Vicatov aparat

### 3.2.3. Mjerenje vremena vezanja AC uz dodatak soli

Vrijeme vezanja određuje se za cemente paste standardne konzistencije pripravljene uz dodatak točno određene količine soli prethodno otopljene u destiliranoj vodi. Vrijeme vezanja određuje se na jednaki način kao i kod cementnih pasti bez dodatka soli, no u kraćim vremenskim razmacima da se precizno odredi vrijeme vezanja.

## 4.0. REZULTATI

### 4.1. STANARDNA KONZISTENCIJA CEMENTNE PASTE

U pripremnim ispitivanjima određena je standardna konzistencija cementne paste te su rezultati predloženi u tablici 4.

Tablica 4. Određivanje standardne konzistencije cementne paste

| m (cement) / g | V (H <sub>2</sub> O) / cm <sup>3</sup> | visina igle / mm | početak vezanja / s | kraj vezanja / s |
|----------------|--|------------------|---------------------|------------------|
| 600            | 144                                    | 17               | -                   | -                |
| 600            | 146                                    | 10               | -                   | -                |
| 600            | 147                                    | 8                | -                   | -                |
| 600            | 149                                    | 5                | 14600               | 16200            |

Vodocementni faktor ( $v/c$ ) za ovu vrstu aluminatnog cementa iznosi 0,248.

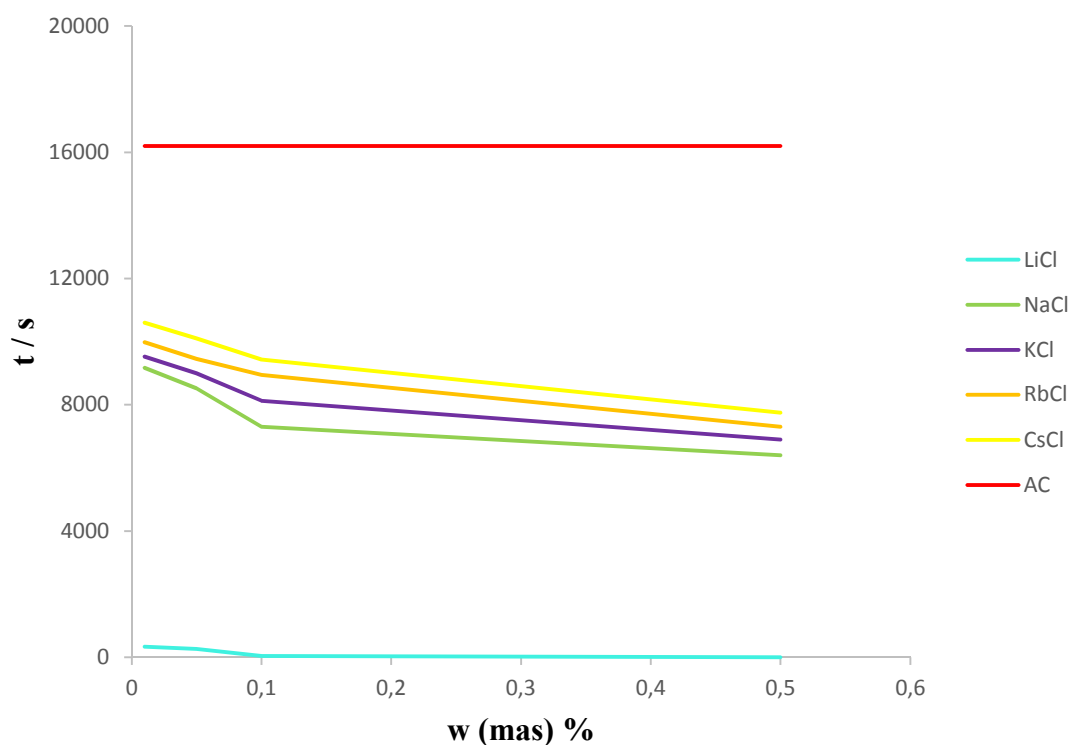
### 4.2. UTJECAJ ALKALIJSKIH KLORIDA NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA

Mjereno je vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa (vodocementni faktor  $v/c = 0,248$ ), kao i vrijeme vezanja AC uz dodatak alkalijskih klorida različitih masenih udjela (0,01-0,5 %). Vrijeme vezanja određivano je Vicatovim testom. Sva istraživanja obavljena su uporabom destilirane vode kako bi se izbjegao mogući dodatan utjecaj otopljenih soli u pitkoj vodi. Mjerenja su provedena tri puta te rezultati predloženi u tablici 5 predstavljaju prosječne vrijednosti.

Tablica 5. Vrijeme vezanja čistog AC i AC uz dodatak alkalijskih klorida

| Sol     | 0,01 % mas | 0,05 % mas | 0,1 % mas | 0,5 % mas |
|---------|------------|------------|-----------|-----------|
| LiCl    | 330 s      | 260 s      | 42 s      | M*        |
| NaCl    | 9170 s     | 8520 s     | 7300 s    | 6400 s    |
| KCl     | 9520 s     | 9000 s     | 8120 s    | 6900 s    |
| RbCl    | 9980 s     | 9450 s     | 8950 s    | 7300 s    |
| CsCl    | 10 600 s   | 10 100 s   | 9430 s    | 7750 s    |
| čist AC | 16 200 s   |            |           |           |

M\* = tijekom mješanja



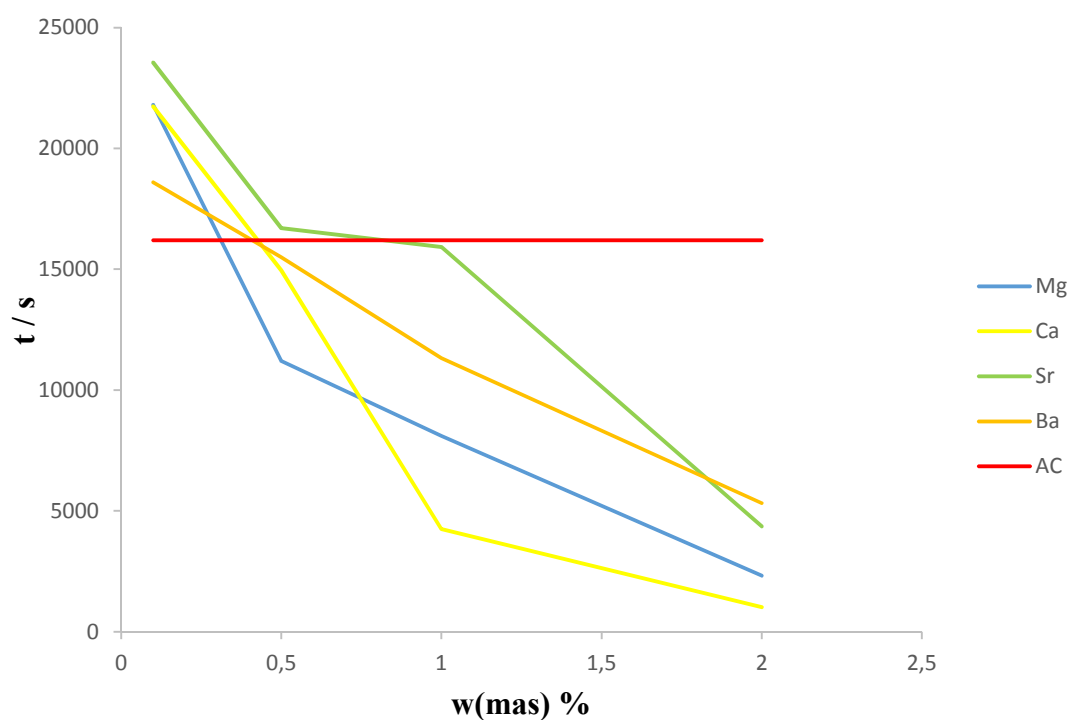
Slika 3. Ovisnost brzine vezanja o različitim masenim udjelima alkalijskih klorida

#### 4.2. UTJECAJ ZEMNOALKALIJSKIH Klorida NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA

Mjereno je vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa (vodocementni faktor  $v/c = 0,248$ ), kao i vrijeme vezanja AC uz dodatak zemnoalkalijskih klorida različitih masenih udjela (0,1-2 %). Vrijeme vezanja određivano je Vicatovim testom. Mjerenja su provedena tri puta te rezultati predloženi u tablici 6 predstavljaju prosječne vrijednosti.

Tablica 6. Vrijeme vezanja čistog AC i AC uz dodatak zemnoalkalijskih klorida

| Sol                                     | 0,1 % mas | 0,5 % mas | 1 % mas  | 2 % mas |
|---|-----------|-----------|----------|---------|
| <b>MgCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | 21 800 s  | 11 200 s  | 8100 s   | 2320 s  |
| <b>CaCl<sub>2</sub></b>                 | 21 730 s  | 14 950 s  | 4250 s   | 1010 s  |
| <b>SrCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | 23 550 s  | 16 700 s  | 15 920 s | 4360 s  |
| <b>BaCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | 18 600 s  | 15 500 s  | 11 320 s | 5320 s  |
| <b>čisti AC</b>                         | 16 200 s  |           |          |         |



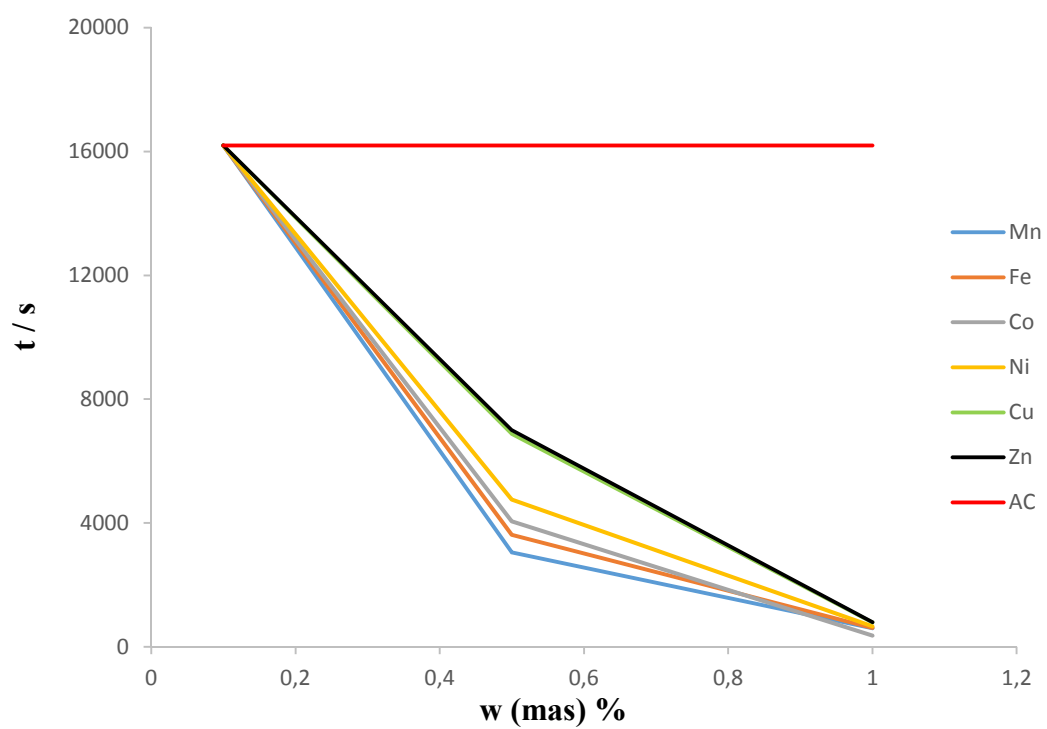
Slika 4. Ovisnost brzine vezanja o različitim masenim udjelima zemnoalkalijskih klorida

#### 4.3. UTJECAJ ALKALIJSKIH KLORIDA NA BRZINU VEZANJA ALUMINATNOG CEMENTA

Mjereno je vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa (vodocementni faktor  $v/c = 0,248$ ), kao i vrijeme vezanja AC uz dodatak klorida prijelaznih elemenata različitih masenih udjela (0,1-1 %). Vrijeme vezanja određivano je Vicatovim testom. Mjerenja su provedena tri puta te rezultati predloženi u tablici 7 predstavljaju prosječne vrijednosti.

Tablica 7. Vrijeme vezanja čistog AC i AC uz dodatak klorida prijelaznih elemenata

| Sol                                     | 0,1 % mas   | 0,5 % mas | 1 % mas |
|---|-------------|-----------|---------|
| <b>MnCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | >> 16 200 s | 3050 s    | 600 s   |
| <b>FeCl<sub>3</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | >> 16 200 s | 3620 s    | 610 s   |
| <b>CoCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | >> 16 200 s | 4050 s    | 360 s   |
| <b>NiCl<sub>2</sub></b>                 | >> 16 200 s | 4750 s    | 660 s   |
| <b>MnCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b> | >> 16 200 s | 6870 s    | 780 s   |
| <b>ZnCl<sub>2</sub></b>                 | >> 16 200 s | 7000 s    | 790 s   |
| <b>čisti AC</b>                         | 16 200 s    |           |         |



Slika 5. Ovisnost brzine vezanja o različitim masenim udjelima klorida prijelaznih elemenata

## 5.0. RASPRAVA

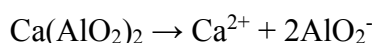
Iz rezultata prikazanih u tablici 5. vidljivo je da se dodatkom alkalijskih soli povećava brzina vezanja aluminatnog cementa i to u slijedećem poretku:



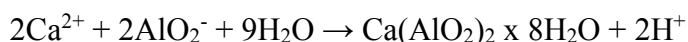
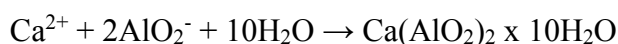
Također je vidljivo da litijev klorid uzrokuje veliko smanjenje vremena vezanja i djeluje kao ubrzivač vezanja u odnosu na ostale alkalijske kloride, između kojih razlike u vremenu vezanja nisu toliko velike.<sup>4</sup>

Litijev kation ima puno veći efekt na vrijeme vezanja, u odnosu na ostale alkalijske ione, zbog stvaranja tetraedarske koordinacije, dok ostali kationi alkalijskih kovina imaju sklonost stvaranja oktaedarske koordinacije.

Rezultati predloženi u tablici 6 pokazuju da kloridi zemnoalkalijskih metala pri nižim koncentracijama (0,1 % mas) djeluju kao usporivači vezanja AC. Ta se pojava može objasniti nastankom faza slojevitih dvostukih hidroksida tipa Afm i Aft, te njihovom slabom topljivošću. Odstupanje vremena vezanja dodatkom kalcijeva klorida masenog udjela od 1 % može se objasniti istovremenim odvijanjem više procesa tijekom hidratacije. Prilikom hidratacije aluminatnog cementa istovremeno se odvija proces otapanja glavnih minerala (CA, C<sub>12</sub>A<sub>17</sub>) koji dovodi do porasta koncentracije Ca<sup>2+</sup> i AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> u otopini,



te proces taloženja amorfnih kalcij-hidrata, prvenstveno na površini čestica cementa, koji dovodi do smanjenja koncentracije iona.<sup>5</sup>



Pretpostavka je da se kalcij klorid veže s aluminatnom i feritnom fazu dajući pritom kloraluminatne i klorferitne hidrate koji pridonose brzom vezanju cementa. Također treba istaknuti i higroskopno svojstvo kalcij klorida, zbog čega se koristi kao djelotvorno sredstvo za sušenje.



Kod uzoraka AC uz dodatak klorida prijelaznih elemenata (maseni udio 0,1 %) ni nakon 5 sati nije došlo do vezanja aluminatnog cementa.<sup>6</sup> Vidljivo je da male koncentracije klorida prijelaznih elemenata također djeluju kao usporivači vezanja aluminatnog cementa, analogno zemnoalkalijskim kloridima. Veći dodatak soli prijelaznih elemenata vodi ubrzanju vezanja. Usporavanje vezanja kod klorida prijelaznih elemenata može se pojasniti načinom popunjavanja 3d- orbitala. 3d-orbitale ne prodiru u unutarnje ljuske atoma. Zbog toga porast naboja jezgre bitno utječe na stabilnost tih elektrona i oni se teško mogu angažirati u stvaranju kemijskih veza. Nepravilnost u ponašanju pokazuje  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  koji znatnije skraćuje vrijeme vezanja, iako ima veći atomski broj od Mn, Fe. Ta se pojava može objasniti težnjom prijelaznih elemenata za stvaranjem kompleksnih spojeva. Stoga uočeni trend ovisnosti brzine vezanja aluminatnog cementa možemo dovesti u vezu s brojem nepopunjenih d-orbitala pojedinog kovinskog kationa, analogno trendu porasta i opadanja tališta, gustoće i tvrdoće čistih kovina prijelaznih elemenata.

## **6.0. ZAKLJUČAK**

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da soli alkalijskih kovina ubrzavaju vezanje aluminatnog cementa, posebice litijev klorid, pa se tako mogu pripremiti novi brzovezujući cementni kompoziti točno određenog vremena vezanja.

Utjecaj zemnoalkalijskih klorida i klorida prijelaznih elemenata znatno ovisi o količini dodane soli.

## 7.0. LITERATURA

1. Đureković, A., Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996 S.
2. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
3. Matusinović, T., Inženjerstvo mineralnih veziva, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
4. Matusinović, T., Vrbos, N., Čurlin, D., Lithium Salts in Rapid Setting High Alumina Cement Materials, Ind Eng Chem Res 33 (1994) 2795.
5. Rodger, A., Double, D. D., The chemistry of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures, Cem Concr Res 14 (1984) 73-82.
6. Ukrainczyk, N., Vrbos, N., Šipušić, J., Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration, II Advances in cement research 24 (2012) 249-262.

## **ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 27. veljače 1993. godine. Pohađala sam osnovnu školu Zaprude u Zagrebu, potom upisujem XIII. gimnaziju. Poslije srednjoškolskog obrazovanja 2011.g upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila sam u veljači 2015 g. u Plivi.